

MARIAN ŻENKIEWICZ<sup>\*)</sup>, JULIAN POLAŃSKI, TOMASZ KARASIEWICZ,  
JOANNA CZUPRYŃSKA, WŁODZIMIERZ ENGELGARD

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego  
Katedra Inżynierii Materiałowej  
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

## Wpływ promieniowania elektronowego oraz elastomeru styrenowego na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów polimerowych

**Streszczenie** — Otrzymano kompozyty polimerowe o następującym składzie (% mas.): polietylen małej gęstości (PE-LD) — 24, polietylen dużej gęstości (PE-HD) — 23, polipropylen (PP) — 21, polistyren (PS) — 15, poli(tereftalan etylenu) (PET) — 17. Powyższe udziały odpowiadają składowi opakowaniowych odpadów tworzywowych występujących w Polsce. Do tego układu wprowadzono kompatybilizator — etastomer styren-(etylen/butylen)-styren szczepiony bezwodnikiem kwasu maleinowego (SEBS-g-MA) w ilości 5, 10 lub 15 % mas. na 100 % mas. składników podstawowych. Zbadano wpływ udziału kompatybilizatora oraz efekt oddziaływania dawek promieniowania elektronowego z zakresu 0—300 kGy na następujące właściwości mechaniczne próbek uzyskanych kompozytów: umowną granicę plastyczności ( $\sigma_{02}$ ), granicę plastyczności ( $\sigma_y$ ), naprężenie przy zerwaniu ( $\sigma_B$ ), wydłużenie względne przy granicy plastyczności ( $\epsilon_y$ ) i wydłużenie względne przy zerwaniu ( $\epsilon_B$ ). Stwierdzono, że wzrostowi zawartości SEBS-g-MA towarzyszy pogorszenie najważniejszych ze względów użytkowych cech, mianowicie  $\sigma_{02}$  i  $\sigma_y$ , natomiast nie zaobserwowano istotnego wpływu promieniowania na te właściwości, co można tłumaczyć obecnością w PS i PET pierścieni aromatycznych chroniących makrocząsteczki przed jego działaniem.

**Słowa kluczowe:** kompozyty polimerowe, promieniowanie elektronowe, kompatybilizator, właściwości mechaniczne, recykling.

### EFFECTS OF ELECTRON RADIATION AND STYRENE ELASTOMER ON SOME MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES

**Summary** — Polymer composites of the following compositions (in wt. %) were obtained: low density polyethylene (PE-LD) — 24, high density polyethylene (PE-HD) — 23, polypropylene (PP) — 21, polystyrene (PS) — 15, and poly(ethylene terephthalate) (PET) — 17. The parts mentioned correspond to the compositions of polymer packaging wastes occurring in Poland. A compatibilizer, namely styrene-ethylene/butylene-styrene elastomer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA), was introduced into polymeric system in amounts of 5, 10 or 15 phr. The effects of compatibilizer part and electron radiation doses in the range 0—300 kGy on the following mechanical properties of the composites were studied: offset yield strength ( $\sigma_{02}$ , Fig. 2), yield point ( $\sigma_y$ , Fig. 3), stress at break ( $\sigma_B$ , Fig. 4), unit elongation at yield point ( $\epsilon_y$ , Fig. 5) and unit elongation at break ( $\epsilon_B$ , Fig. 6). It was found that the most important features of the system, *i.e.*  $\sigma_{02}$  and  $\sigma_y$ , decreased with increasing part of SEBS-g-MA while the effect of radiation dose on these properties was not significant. The latter could result from the presence of aromatic rings in PS and PET, protecting the macromolecules against radiation.

**Key words:** polymer composites, electron radiation, compatibilizer, mechanical properties, recycling.

Dynamicznie rosnąca wielkość produkcji materiałów polimerowych spowodowana rozszerzającym się zakresem ich zastosowań pociąga za sobą stały wzrost masy odpadów tworzywowych. Stanowią one duże zagrożenie dla środowiska naturalnego ze względu zarówno na jego zanieczyszczenie, jak i wzrastającą powierzchnię wymaganą do ich składowania. Zagospodarowanie od-

padów tworzywowych (stanowiących 10 % ogólnej masy odpadów) jest zatem jednym z istotnych wyzwań stawianych współczesnej cywilizacji. Działania w tym kierunku są stymulowane dwoma podstawowymi czynnikami, mianowicie bezwzględną potrzebą ochrony środowiska naturalnego oraz nieuchronnym wyczerpywaniem się zasobów naturalnych naszej planety, będących pierwotnym źródłem także materiałów polimerowych [1, 2].

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

Intensywne prace badawcze i technologiczne dotyczące recyklingu odpadów tworzywowych rozpoczęto już ponad trzydzieści lat temu. Ich szeroki zakres obejmuje różne rodzaje tworzyw, całkiem odmienne sposoby zagospodarowywania (np. recykling materiałowy i chemiczny lub spalanie) [1, 3, 4] a także rozmaite metody biodegradacji materiałów polimerowych [5]. Pomimo dużego postępu i opracowania wielu różnorodnych technologii nadal poszukuje się bardziej efektywnych i uniwersalnych sposobów zagospodarowania takich odpadów tworzywowych, w tym również możliwości ponownego ich wykorzystania jako cennego surowca w produkcji przemysłowej (wspomniany recykling materiałowy).

Istotną barierę w procesach przetwórstwa mieszanin polimerów — zarówno pierwotnych, jak i odpadowych — stanowi brak wzajemnej mieszalności termodynamicznej większości ich składników [6]. Jest to przyczyną zbyt małej adhezji między makrocząsteczkami kompozytów wytwarzanych z tych mieszanin w efekcie czego w wielu przypadkach zmniejsza się wytrzymałość mechaniczna. W celu polepszenia wytrzymałości dodaje się do mieszanin polimerów niewielkie ilości substancji chemicznych zwanych kompatybilizatorami, które powodują zwiększenie adhezji międzyfazowej poszczególnych składników.

Innym sposobem zwiększenia wytrzymałości mechanicznej jest napromienianie materiału polimerowego (z udziałem lub bez kompatybilizatorów) za pomocą promieniowania jonizującego. Stanowi to obecnie jeden z potencjalnych kierunków rozwoju w dziedzinie recyklingu materiałowego i wiąże się z szerszym wykorzystaniem technik radiacyjnych [7, 8]. Dotyczy to w szczególności wysokoenergetycznego promieniowania elektronowego generowanego w akceleratorach. Metoda ta może być również stosowana w przypadkach, gdy w skład danego materiału lub wytworu wchodzi tylko jeden rodzaj polimeru [9—12].

Wpływ promieniowania elektronów o dużej energii na właściwości mechaniczne materiałów polimerowych zależy od rozmaitych czynników, z których najważniejsze to wartość dawki tego promieniowania i rodzaj napromienianego materiału. W niektórych kompozytach zawierających elastomer obserwuje się po napromienieniu wzrost udarności, co może być spowodowane sieciowaniem składników układu [9]. Także w przypadku różnych odmian polietylenu sieciowanie makrocząsteczek zachodzące pod wpływem promieniowania dawkami do ok. 300 kGy prowadzi do wzrostu wytrzymałości na rozciąganie [13—15]. Natomiast napromienianie polipropylenu nawet niewielkimi dawkami powoduje zmniejszenie tej wytrzymałości a także udarności, co jest skutkiem postępującej degradacji PP [16].

W odniesieniu do wieloskładnikowych kompozytów polimerowych trudno dokładnie przewidzieć zakres zmian właściwości mechanicznych zachodzących pod

wpływem promieniowania elektronowego, dlatego też trzeba go określać doświadczalnie w każdym konkretnym przypadku.

W dotychczasowych naszych pracach ocenialiśmy wpływ wysokoenergetycznego promieniowania elektronowego na wybrane właściwości mechaniczne folii wytwarzanych z rozmaitych polimerów pierwotnych [17—21]. W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki badań wpływu zarówno dawki takiego promieniowania, jak i dodatku kompatybilizatora w postaci elastomeru styren-(etylen/butylen)-styren szczepionego bezwodnikiem kwasu maleinowego na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów wytwarzanych z mieszaniny polietylen małej gęstości/polietylen dużej gęstości/polipropylen/polistyren/poli(tereftalan etylenu). Wyniki te stanowią fragment szerszej pracy badawczej, dotyczącej zastosowania promieniowania elektronowego i dodatku różnych kompatybilizatorów w celu poprawy właściwości kompozytów wytwarzanych z odpadów tworzywowych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Przedmiotem badań były kompozyty otrzymywane z powtórnie wytłoczonych granulatów obejmujących następujące polimery:

— Polietylen małej gęstości (PE-LD) „Malen-E FABS 23-D0022” (Basell Orlen Polyolefins, Płock), wytwarzany w procesie polimeryzacji wysokociśnieniowej [gęstość  $\rho = 0,919\text{—}0,923\text{ g/cm}^3$  (23 °C), wartość wskaźnika szybkości płynięcia  $MFR = 1,6\text{—}2,5\text{ g/10 min}$  ( $190 \pm 0,5\text{ °C}$ , 2,16 kg)]; polimer ten zawiera niewielką ilość przeciwutleniacza.

— Polietylen dużej gęstości (PE-HD) „Hostalen ACP 5831D” (Basell Orlen Polyolefins, Płock), wytwarzany w procesie polimeryzacji niskociśnieniowej w obecności katalizatorów Zieglera-Natty [ $\rho = 0,959\text{ g/cm}^3$  (23 °C),  $MFR = 1,2\text{ g/10 min}$  ( $190 \pm 0,5\text{ °C}$ , 5 kg)]; polimer ten zawiera również niewielką ilość przeciwutleniacza.

— Polipropylen izotaktyczny (PP) „Malen PF 401” (Basell Orlen Polyolefins, Płock), uzyskiwany w procesie polimeryzacji zawieszinowej [ $\rho = 0,905\text{—}0,910\text{ g/cm}^3$  (23 °C),  $MFR = 2,4\text{—}3,2\text{ g/10 min}$  ( $230 \pm 0,5\text{ °C}$ , 2,16 kg)]; w polimerze tym są obecne niewielkie ilości przeciwutleniacza oraz środków: antystatycznego i antyblokinowego.

— Polistyren (PS) „Owispol 945 E” (Dwory SA, Oświęcim), produkowany metodą polimeryzacji ciągłej styrenu w masie [ $\rho = 1,03\text{ g/cm}^3$  (23 °C),  $MFR = 4\text{—}5\text{ g/10 min}$  ( $200 \pm 0,5\text{ °C}$ , 5 kg)]; polimer ten jest modyfikowany kauczukiem.

— Poli(tereftalan etylenu) amorficzny (PET) „Elpet-A” (Boryszew SA, Oddział Elana, Toruń), stanowiący produkt polikondensacji kwasu tereftalowego i glikolu

etylenowego [ $\rho = 1,4 \text{ g/cm}^3$  (23 °C), lepkość istotna  $\eta = 0,615 \pm 0,010 \text{ dl/g}$ ]; zawartość aldehydu octowego w tym polimerze nie przekracza 170 ppm.

W charakterze kompatybilizatora wprowadzano elastomer styren-(etylen/butylen)-styren szczepiony bezwodnikiem kwasu maleinowego (SEBS-g-MA), zawierający 1,7 % merów bezwodnika kwasu maleinowego i 30 % merów styrenu („Kraton FG 1901X” — Shell Chemicals, Houston, USA).

## Metodyka badań

### Skład i symbole próbek

Stały podstawowy skład (% mas.) badanych kompozytów to: PE-LD — 24, PE-HD — 23, PP — 21, PS — 15 i PET — 17. Rodzaj i udział tych wybranych polimerów w przybliżeniu odpowiada składowi opakowaniowych odpadów tworzywowych występujących w Polsce. Kompatybilizator SEBS-g-MA dodawano w ilości 5, 10 lub 15 % w stosunku do sumarycznej masy składników podstawowych (100 %).

Symbole opisujące próbki zawierają następujące informacje:

— Pierwszy człon — litera „C” oznacza kompozyt niezawierający kompatybilizatora, litera „K” oznacza, że w skład kompozytu wchodzi SEBS-g-MA.

— Drugi człon stanowią cyfry „1”, „2” lub „3”, które w połączeniu z literą „K” oznaczają udział SEBS-g-MA w danym kompozycie, odpowiednio 5, 10 lub 15 % mas., bądź też „0” w symbolu próbek C bez udziału kompatybilizatora.

— Trzeci człon (cyfry „0”, „1”, „2”, „3” lub „4”) odpowiadają poszczególnym dawkom napromieniania, tzn. „0” — próbki nienapromienione, „1” — 25 kGy, „2” — 50 kGy, „3” — 100 kGy i „4” — 300 kGy.

Na przykład, próbka K23 oznacza próbkę zawierającą 10 % mas. kompatybilizatora napromienianą dawką 100 kGy.

### Przygotowanie próbek

Odważone porcje poszczególnych polimerów starannie suszono w suszarce powietrznej w temp. 120 °C w ciągu 6 h, po czym wsypywano je do mieszarki bębnowej, mieszano przez 20 min, następnie wprowadzano kompatybilizator i mieszano przez kolejne 20 min. Z tak przygotowanych mieszanin wytłaczano granulaty przy użyciu wytłaczarki jednoślindakowej typu „W25-30D” (IPTSz „Metalchem”, Toruń) wyposażonej w specjalny składany ślimak z zamontowanym na jego końcu wymiennym segmentem mieszającym długości 8D. Z granulatu formowano następnie taśmę grubości 1,5 mm i szerokości 100 mm, z której za pomocą specjalnego wykrojnika wycinano próbki do badań właściwości mechanicznych, o wymiarach zgodnych z normą PN-EN ISO 527-3:1998.

Taki sposób przygotowania kompozytów, uwzględniający dodatkową operację wytłaczania granulatu, od-

zwierciedla główne obciążenia cieplne i mechaniczne występujące podczas ponownego przetwarzania odpadów tworzywowych. Uzyskane wyniki mogą zatem służyć do wstępnej oceny właściwości materiałów kompozytowych wytwarzanych z opakowaniowych odpadów tworzywowych. Zaletą badawczą przygotowanych przez nas kompozytów jest całościowa identyfikacja ich składników, co na ogół nie jest możliwe w przypadku materiałów uzyskiwanych w praktyce z różnych odpadów polimerowych.

### Napromienianie próbek

Napromienianie próbek badanych kompozytów wykonywano za pomocą akceleratora „UELW-101-10” (NPO TORYJ, Rosja) w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie.

Podczas napromieniania maksymalna energia elektronów wychodzących z akceleratora wynosiła 10 MeV, natężenie prądu elektronów — 480 mA, moc wiązki — 10 kW, a przemieszczanie tą wiązką prowadzono z częstotliwością 12,5 Hz. Napromienianie próbek odbywało się w temperaturze otoczenia, w warunkach swobodnego dostępu powietrza.

Próbki wraz ze wskaźnikiem dozymetrycznym wkładano do pojemnika aluminiowego (o wymiarach 50 × 42 cm) i umieszczano na przenośniku poruszającym się z dokładnie określoną stałą prędkością, od której zależała dawka promieniowania pochłoniętego przez próbki. Jednostkową dawkę promieniowania równą 25 kGy (ograniczono ją do tej wartości aby uniknąć nadmiernego wzrostu temperatury napromienianych kompozytów) otrzymywała próbka podczas jednokrotnego przejścia strefy napromieniania; dawce tej odpowiada prędkość transportera 0,58 m/min. Każdorazowe kolejne przejście strefy napromieniania powodowało zwiększenie dawki o dalsze 25 kGy. W taki sposób przygotowano próbki napromienione dawkami: 25, 50, 100 i 300 kGy.

### Ocena właściwości mechanicznych

Badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej „Instron 3367” (Instron, USA) zgodnie z normami PN-EN ISO 527-1:1998 i PN-EN ISO 527-2:1998 (prędkość ruchomej belki maszyny wytrzymałościowej wynosiła 100 mm/min). Ocenie poddawano po 12 próbek z każdego typu kompozytu, odrzucając dwie wartości skrajne; wynik był średnią arytmetyczną z pozostałych 10.

Mierzono następujące właściwości:

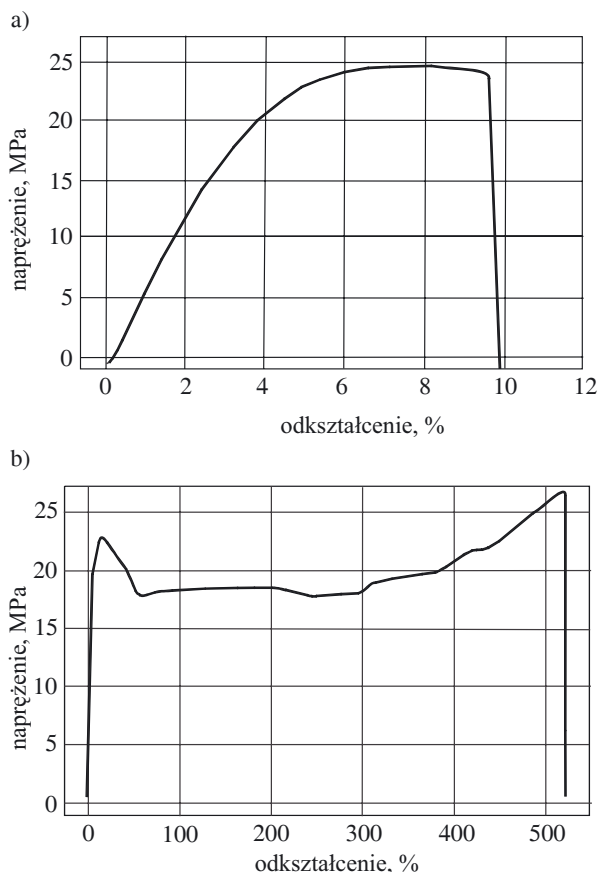
- naprężenie rozciągające przy 0,2 % odkształcenia ( $\sigma_{0,2}$ , czyli tzw. umowna granica plastyczności);
- granicę plastyczności ( $\sigma_y$ );
- naprężenie przy zerwaniu ( $\sigma_B$ );
- wydłużenie względne przy granicy plastyczności ( $\epsilon_y$ );
- wydłużenie względne przy zerwaniu ( $\epsilon_B$ ).

Badania prowadzono w temp. ok. 21 °C i wilgotności względnej powietrza ok. 65 %.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Statyczne rozciąganie

Rysunek 1 przedstawia przykłady uogólnionych krzywych ilustrujących charakterystyczną zależność odkształcenia od naprężenia próbek badanych kompozy-



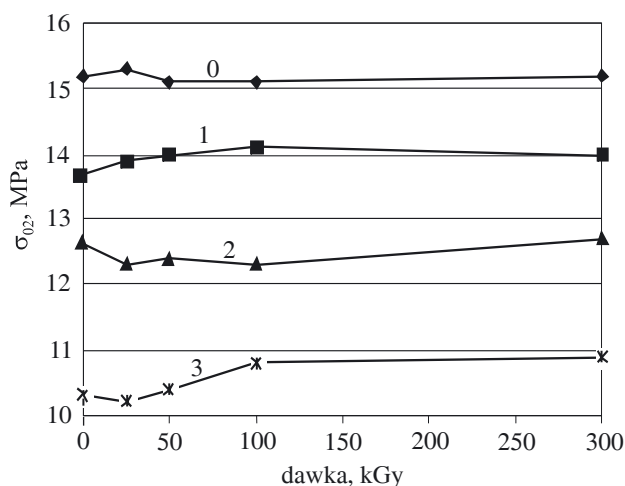
Rys. 1. Charakterystyczny wykres zależności wydłużenia względnego (odkształcenia) od naprężenia kompozytów niekompatybilizowanych (a) i kompatybilizowanych (b)

Fig. 1. Characteristic plots of stress — strain relations for non-compatibilized composite C (a) and compatibilized composite K (b)

tów. Krzywe dotyczą kompozytów niekompatybilizowanych (C, rys. 1a) oraz kompatybilizowanych (K, rys. 1b). Z wykresów tych wynika, że obydwa materiały bardzo różnią się wydłużeniem względnym przy zerwaniu (wartości, odpowiednio, ok. 10 % i >500 %).

### Umowna granica plastyczności

Zmiany  $\sigma_{02}$  poszczególnych kompozytów w zależności od dawki promieniowania przedstawia rys. 2. Jak widać, wartość  $\sigma_{02}$  charakterystyczna dla poszczegól-



Rys. 2. Wpływ dawki promieniowania na zmiany umownej granicy plastyczności ( $\sigma_{02}$ ) kompozytów: C — 0, K1 — 1, K2 — 2, K3 — 3

Fig. 2. Effect of radiation dose on offset yield strength ( $\sigma_{02}$ ) changes of the following composites: C — 0, K1 — 1, K2 — 2 and K3 — 3

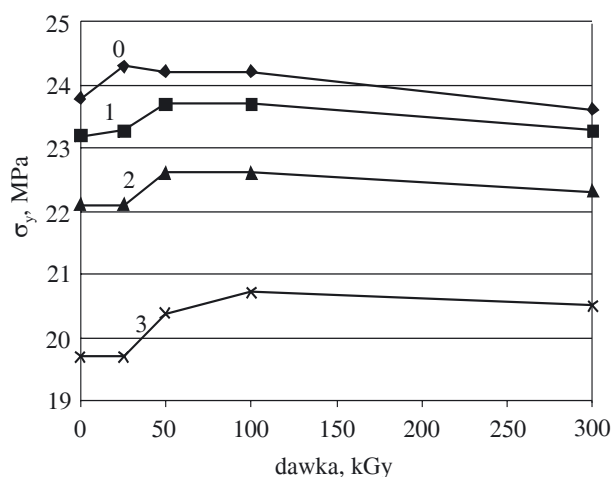
nych kompozytów nie ulega istotnym zmianom pod wpływem zwiększającej się dawki promieniowania elektronowego w pełnym zbadanym zakresie. Wyraźnie zaznacza się natomiast wpływ kompatybilizatora, gdyż  $\sigma_{02}$  zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału procentowego SEBS-g-MA w kompozytach. Mianowicie, największą średnią wartością  $\sigma_{02} = 15,2$  MPa charakteryzuje się kompozyt C, średnie wartości  $\sigma_{02}$  kompozytów K1, K2 i K3 (obliczane w odniesieniu do każdego kompozytu z całego przedziału wartości dawek promieniowania elektronowego) wynoszą odpowiednio 13,9, 12,5 i 10,5 MPa.

Przyczyną zaobserwowanego zmniejszenia wartości  $\sigma_{02}$  jest mniejszy współczynnik sprężystości wzdłużnej kompatybilizatora SEBS-g-MA niż w pozostałych składnikach kompozytów. Natomiast wpływ stosowanych dawek promieniowania elektronowego na wartości  $\sigma_{02}$  może być niezauważalny w przypadku tak małego przyjętego odkształcenia wyjściowego (0,2 %) oraz naprężeń znacznie mniejszych od granicy plastyczności (wartości  $\sigma_{02}$  są w przybliżeniu mniejsze o 58—95 % od wartości  $\sigma_y$ , por. dalszy tekst i rys. 3).

### Granica plastyczności

Przebiegi zmian wartości granicy plastyczności ( $\sigma_y$ ) poszczególnych kompozytów w zależności od dawki promieniowania przedstawia rys. 3. Jak widać,  $\sigma_y$  rośnie w niewielkim stopniu (o 0,4—0,7 MPa) pod wpływem promieniowania w przedziale dawek do 50 kGy. Po przekroczeniu tej dawki wartości  $\sigma_y$  z reguły nieznacznie zmniejszają się.

Podobnie jak poprzednio, wpływ kompatybilizatora na wartość  $\sigma_y$  jest bardzo wyraźny. Największa wartość



Rys. 3. Wpływ dawki promieniowania na zmiany granicy plastyczności ( $\sigma_y$ ) kompozytów: C — 0, K1 — 1, K2 — 2, K3 — 3

Fig. 3. Effect of radiation dose on yield point ( $\sigma_y$ ) changes of the following composites: C — 0, K1 — 1, K2 — 2 and K3 — 3

$\sigma_y$  odnosi się do kompozytu C (krzywa 0, średnio 24,0 MPa), średnie zaś wartości  $\sigma_y$  kompozytów K1, K2 i K3 (obliczane jak poprzednio) wynoszą odpowiednio 23,0, 22,3 oraz 20,2 MPa.

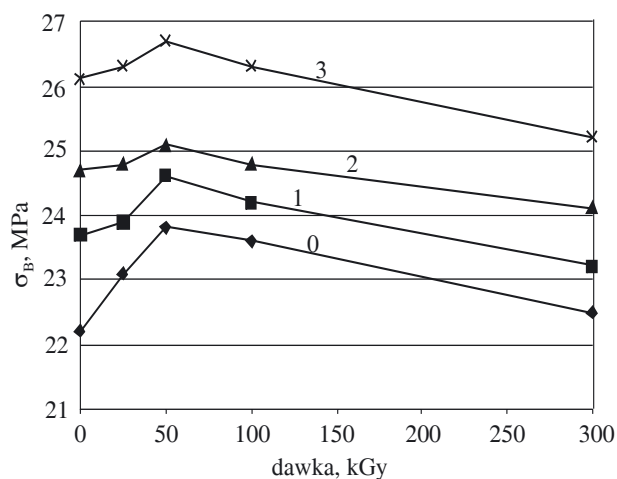
Stosunkowo słaby sumaryczny wpływ promieniowania elektronowego na wartości  $\sigma_y$  w zakresie stosowanych dawek może wynikać z występowania dwóch zjawisk. Pierwszym z nich jest znaczne ograniczenie procesu sieciowania badanych kompozytów wskutek „osłonowego” działania pierścieni aromatycznych wchodzących w skład makrocząsteczek PS i PET. Drugie zjawisko to destrukcyjne działanie promieniowania elektronowego — zwłaszcza na makrocząsteczki PP — niwelujące i tak już niewielkie pozytywne efekty procesu sieciowania. Zauważalny wzrost wartości  $\sigma_y$  w przedziale dawek do ok. 50 kGy może świadczyć jedynie o tym, że efekty procesów sieciowania mają tu przewagę nad efektami procesów destrukcji, podczas gdy w zakresie dawek przekraczających 50 kGy przeważają już zapewne skutki destrukcji. Przyczyna ujemnego wpływu SEBS-g-MA na zmiany wartości  $\sigma_y$  jest podobna jak w przypadku wartości  $\sigma_{02}$ .

### Napężenie przy zerwaniu

W odróżnieniu od poprzednio omawianych zależności, w przypadku napężenia przy zerwaniu ( $\sigma_B$ ) można zaobserwować istotny wpływ zarówno kompatybilizatora, jak i dawki promieniowania (rys. 4). Mianowicie, wartość  $\sigma_B$  zwiększa się wraz ze wzrostem dawki promieniowania w zakresie do 50 kGy a następnie maleje, osiągając poziom nieco niższy niż w stanie nienapromienionym.

Charakterystyczny jest przy tym fakt, że wraz ze wzrostem zawartości SEBS-g-MA zwiększa się wartość

$\sigma_B$  wszystkich próbek, a różnice tej wartości w całym zakresie dawek między poszczególnymi próbkami kompozytów C i K3 wynoszą 2,7—3,9 MPa. Natomiast w odniesieniu do poszczególnych kompozytów C, K1, K2 i K3 napromienionych dawką 50 kGy wspomniany wzrost wartości  $\sigma_B$  mieści się w przedziale 1,6—7,2 % w stosunku do wartości  $\sigma_B$  w stanie nienapromienionym.



Rys. 4. Wpływ dawki promieniowania na zmiany napężenia przy zerwaniu ( $\sigma_B$ ) kompozytów: C — 0, K1 — 1, K2 — 2, K3 — 3

Fig. 4. Effect of radiation dose on stress at break ( $\sigma_B$ ) changes of the following composites: C — 0, K1 — 1, K2 — 2 and K3 — 3

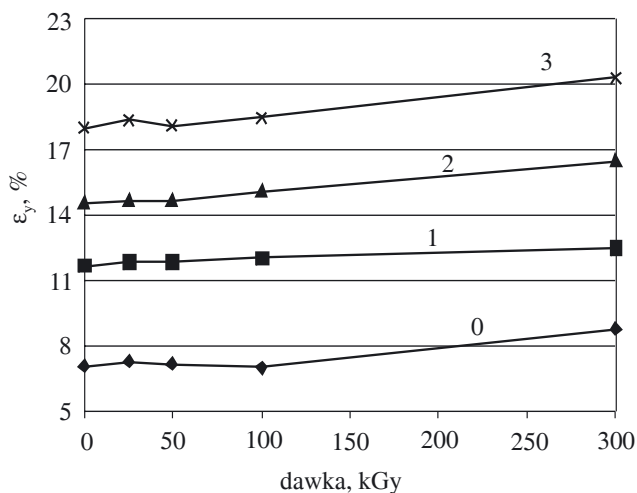
Wzrost  $\sigma_B$  w przedziale dawek do 50 kGy dowodzi, że również tu, tak jak w przypadku  $\sigma_y$ , efekty sieciowania mają przewagę nad efektami destrukcji. Podobnie, spadek wartości  $\sigma_B$  widoczny w zakresie dawek >50 kGy, świadczy o przewadze efektów procesów destrukcji.

### Wydłużenie względne przy granicy plastyczności

Zmiany wydłużenia względnego przy granicy plastyczności ( $\epsilon_y$ ) w zależności od dawki promieniowania są niewielkie (rys. 5). Wraz ze wzrostem tej dawki wydłużenie kompozytów C, K1, K2 oraz K3 zwiększa się osiągając pod wpływem maksymalnej dawki (300 kGy) wartości odpowiednio większe o 1,7 %, 0,8 %, 1,9 % i 2,3 % od  $\epsilon_y$  próbek nienapromienionych.

Ze wzrostem udziału SEBS-g-MA w kompozytach następuje wyraźne zwiększenie (do ok. 2,5-krotnego) wartości  $\epsilon_y$  w całym zakresie stosowanych dawek promieniowania w stosunku do wydłużenia względnego próbek kompozytu C.

Niewielki wzrost wartości  $\epsilon_y$ , pod wpływem dawki napromieniania 300 kGy może być następstwem procesów sieciowania zachodzących przede wszystkim w PE-LD i PE-HD, potwierdzenie tego przypuszczenia wymaga jednak dalszych badań.

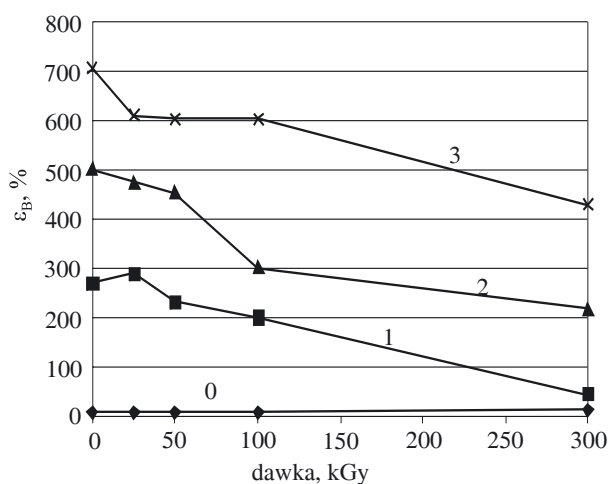


Rys. 5. Wpływ dawki promieniowania na zmiany wydłużenia względnego przy granicy plastyczności ( $\epsilon_y$ ) kompozytów: C — 0, K1 — 1, K2 — 2, K3 — 3

Fig. 5. Effect of radiation dose on unit elongation at yield point ( $\epsilon_y$ ) changes of the following composites: C — 0, K1 — 1, K2 — 2 and K3 — 3

### Wydłużenie względne przy zerwaniu

Z przebiegu krzywych zależności wydłużenia względnego przy zerwaniu ( $\epsilon_B$ ) od dawki promieniowania wynika, że wartość  $\epsilon_B$  próbek kompozytów K1, K2 i K3 wyraźnie zmniejsza się ze wzrostem dawki, natomiast wartości  $\epsilon_B$  próbek kompozytu C są w przybliżeniu stałe w całym zakresie stosowanych dawek i mieszczą się w przedziale 7,8—10,5 % (rys. 6). Bardzo istotny wpływ wywiera przy tym udział kompatybilizatorów. Mianowicie  $\epsilon_B$  wzrasta w próbkach K10, K20 i K30 do poziomu odpowiednio, 270, 500 i 710 %, podczas gdy



Rys. 6. Wpływ dawki promieniowania na zmiany wydłużenia względnego przy zerwaniu ( $\epsilon_B$ ) kompozytów: C — 0, K1 — 1, K2 — 2, K3 — 3

Fig. 6. Effect of radiation dose on unit elongation at break ( $\epsilon_B$ ) changes of the following composites: C — 0, K1 — 1, K2 — 2 and K3 — 3

wartość  $\epsilon_B$  próbki C00 wynosi zaledwie 10,5 %. W przypadku próbek K14, K24 i K34 wynosi ona, odpowiednio, 40 (spadek 6,2-krotny), 220 (spadek 2,3-krotny) i 430 % (spadek 1,7-krotny). Może to być skutkiem zwiększającej się kruchości kompozytów spowodowanej promieniowaniem.

### PODSUMOWANIE

Podstawowe znaczenie dla użytkowania kompozytu polimerowego o badanym przez nas składzie mają wartości  $\sigma_{02}$ ,  $\sigma_y$  i  $\epsilon_y$ , określające dopuszczalny zakres jego obciążeń. Mniej ważne są natomiast wartości  $\sigma_B$  i  $\epsilon_B$  charakteryzujące warunki, w których następuje niedopuszczalne ze względów eksploatacyjnych całkowite zniszczenie kompozytu. Z rysunków 2, 3 i 5 jednoznacznie wynika, że wpływ napromieniania w zakresie stosowanych dawek (do 300 kGy) na wartości  $\sigma_{02}$ ,  $\sigma_y$  i  $\epsilon_y$  badanych kompozytów jest niewielki. Stanowi to podstawę do sformułowania wniosku, że napromienianie tych kompozytów wiązką elektronów o dużej energii jest niecelowe.

Wraz ze wzrostem udziału kompatybilizatora (SEBS-g-MA) wyraźnemu zmniejszeniu ulegają wartości  $\sigma_{02}$  i  $\sigma_y$ , a wzrasta  $\epsilon_y$ , co na ogół jest niekorzystne ze względów użytkowych. Zatem, porównanie jedynie właściwości mechanicznych kompozytów określanych podczas próby statycznego rozciągania nie uzasadnia wprowadzania SEBS-g-MA jako kompatybilizatora kompozytu składającego się z PE-LD, PE-HD, PP, PS i PET. Jednak kompozyt taki bez kompatybilizatora jest kruchy i łatwo ulega rozwarstwieniu. Jego udarność badana metodą Charpy'ego i wytrzymałość na rozciąganie udarowe są znacznie mniejsze niż poszczególnych składników, co dyskwalifikuje go pod względem użytkowym [22].

Wyniki badań przedstawionych w niniejszej publikacji oraz realizowanych w ramach pracy [22] wskazują, że istnieje możliwość znacznej poprawy wytrzymałości na obciążenia dynamiczne kompozytów polimerowych złożonych ze wspomnianych składników na drodze wprowadzenia ich do mieszaniny kompatybilizatora w postaci SEBS-g-MA. Już 10-proc. (masowo) udział SEBS-g-MA pozwala na uzyskanie kompozytu nie ulegającego rozwarstwieniu i charakteryzującego się większą udarnością i wytrzymałością udarową (odpowiednio o ok. 25 % oraz 140 %) niż sam PE-HD [22]. Efekt ten stwarza szerokie możliwości zastosowań takich kompatybilizowanych kompozytów, otrzymywanych w szczególności z tworzyw poużytkowych.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2004—2007 jako projekt badawczy.

### LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Handbook of Plastics Recycling” (red. La Mantia F.), Rapra Technology Ltd., Shawbury 2002.

2. Praca zbiorowa: „Recykling tworzyw sztucznych R'2000” (red. Kozłowski M.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.
3. Praca zbiorowa: „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A. K.), WNT, Warszawa 1997.
4. Praca zbiorowa: „Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych” (red. Kozłowski M.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.
5. Bajer K., Kaczmarek H.: *Polimery* 2007, 52, 13.
6. Utracki L. A.: „Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology”, Hanser Publishers, Munich 1990.
7. Burillo B., Clough R. L., Czvikovszky T., Guven O., Le Moel A., Liu W., Singh A., Yang J., Zaharescu T.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 64, 41.
8. Czvikovszky T.: *Radiat. Phys. Chem.* 2003, 67, 437.
9. Praca zbiorowa: „Radiation Processing of Polymers” (red. Singh A., Silverman J.), Hanser Publishers, Munich 1992.
10. Czvikovszky T., Hargitai H.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, 55, 727.
11. Burillo G., Galicia M., del Pilar Carreón M., Vázquez M., Adem E.: *Radiat. Phys. Chem.* 2001, 60, 73.
12. Burillo G., Herrera-Franco P., Vázquez M., Adem E.: *Radiat. Phys. Chem.* 2002, 63, 241.
13. Bracco P., Brunella V., Luda M. P., Zanetti M., Costa L.: *Polymer* 2005, 46, 10 648.
14. Xu W., Liu P., Li H., Xu X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 243.
15. Guiot O., Tighzert L., Coqueret X.: *Europ. Polym. J.* 1999, 35, 565.
16. Woods R. J., Pikaev A. K.: „Applied radiation chemistry: Radiation processing”, Wiley, New York 1994.
17. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2003, 48, 57.
18. Żenkiewicz M.: *Radiat. Phys. Chem.* 2004, 69, 373.
19. Czupryńska J., Karasiewicz T., Polański J., Żenkiewicz M.: *Inż. Ap. Chem.* 2006, 45, nr 3, 14.
20. Czupryńska J., Karasiewicz T., Polański J., Żenkiewicz M.: *Zeszyty Naukowe ATR w Bydgoszczy* 2006, 246, 23.
21. Praca zbiorowa: „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych” (red. Koszkuł J., Bociąga E.), CWA Regina Poloniae, Częstochowa 2006, str. 81.
22. Żenkiewicz M., Dzwonkowski J.: *Polymer Testing* 2007, 26, 903.

Otrzymano 24 IV 2007 r.